



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



⑪ Numéro de publication: **0 412 878 A1**

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑳ Numéro de dépôt: 90402200.1

⑤① Int. Cl.⁵: **C03C 13/00, C03C 3/097,
C03C 3/089**

㉔ Date de dépôt: 01.08.90

③① Priorité: 11.08.89 FR 8910834
09.02.90 FR 9001497

④③ Date de publication de la demande:
13.02.91. Bulletin 91/07

⑥④ Etats contractants désignés:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE

⑦① Demandeur: **ISOVER SAINT-GOBAIN**
Les Mirols 18, avenue d'Alsace
F-92400 Courbevoie(FR)

⑦② Inventeur: Furtak, Hans
Im Oberkämmerer 35
Speyer am Rhein(DE)
Inventeur: Tiesler, Hartmut
Frankenstrasse 3
D-6719 Bockenheim(DE)
Inventeur: Cohen, Isabelle
97 avenue du Comte Vert
F-73000 Chambéry(FR)
Inventeur: Thélohan, Sylvie
5 rue Georges Saché
F-75014 Paris(FR)

⑦④ Mandataire: Breton, Jean-Claude et al
SAINT-GOBAIN RECHERCHE 39, quai Lucien
Lefranc
F-93300 Aubervilliers Cedex(FR)

⑤④ **Fibres de verre susceptibles de se décomposer en milieu physiologique.**

⑤⑦ La présente invention concerne une composition de verre pour des fibres susceptibles de se dégrader dans un milieu physiologique.

Des compositions de verre avantageuses renferment les constituants suivants pris dans des proportions pondérales ci-après :

SiO ₂	57 à 70 %
Al ₂ O ₃	0 à 5 %
CaO	5 à 10 %
MgO	0 à 5 %
Na ₂ O + K ₂ O	13 à 18 %
B ₂ O ₃	2 à 12 %
F	0 à 1,5 %
P ₂ O ₅	0 à 4 %
Impuretés	< 2 %

EP 0 412 878 A1

FIBRES DE VERRE SUSCEPTIBLES DE SE DECOMPOSER EN MILIEU PHYSIOLOGIQUE

La présente invention concerne le domaine des fibres de verre ; elle vise plus précisément des fibres de verre dont la composition est telle qu'elles se dégradent dès qu'elles sont en contact d'un milieu physiologique.

L'isolation thermique et acoustique des bâtiments est très souvent réalisée à partir de produits constitués pour l'essentiel de fibres minérales, telles que des fibres de verre. La configuration particulière des lieux à isoler conduit souvent les personnes chargées de la pose de ces produits à les découper sur place. Cette opération provoque la rupture des fibres et, éventuellement, la dispersion de certaines d'entre elles dans l'atmosphère. Il s'ensuit que, parfois, une fibre peut être inhalée accidentellement.

Bien que la nocivité des fibres inhalées n'ait pas été démontrée, le besoin se fait sentir de rassurer les utilisateurs en leur proposant un produit dont l'innocuité est réelle.

Le but de la présente invention est de proposer des fibres de verre dont la composition est telle qu'elles se dégradent rapidement en contact d'un milieu physiologique.

La présente invention a également pour objet de proposer des compositions de verre susceptibles d'être transformées en fibres en utilisant les techniques traditionnelles telles que les techniques de centrifugation.

Les compositions verrières destinées à être transformées en fibres par les techniques de centrifugation dite interne, c'est-à-dire les techniques dans lesquelles le matériau fondu contenu par le centrifugeur s'en échappe par des orifices périphériques de faible dimension, sont parmi celles pour lesquelles les conditions d'utilisation sont les plus contraignantes. Elles doivent notamment pouvoir être travaillées à des températures relativement faibles pour garantir une longévité suffisante du matériel et notamment du centrifugeur. De plus, certaines températures caractéristiques de la dévitrification du verre, comme le liquidus, doivent être nettement inférieures aux températures de fibrage du verre afin de minimiser le risque d'apparition accidentelle de cristaux susceptibles d'obstruer les orifices du centrifugeur.

Les buts de l'invention sont atteints en modifiant des compositions connues comprenant pour l'essentiel de la silice, de l'alumine, des oxydes alcalins et alcalino-terreux ainsi que de l'anhydride borique. A partir de telles compositions, les inventeurs ont découvert que la diminution du pourcentage d'alumine, voire la suppression de cet oxyde, jointe à la présence éventuelle du pentoxyde de phosphore permet d'obtenir des verres qui, sous forme de fibres, se dégradent rapidement en milieu physiologique.

Les verres selon l'invention possèdent par ailleurs des propriétés qui, pour les principales d'entre elles, sont proches de celles des verres connus. C'est ainsi qu'ils peuvent être transformés en fibres en utilisant les centrifugeurs classiques. A noter également que les verres selon l'invention, malgré la présence éventuelle de phosphore, peuvent être élaborés dans les fours ordinaires sans provoquer une usure excessive des réfractaires.

Les fibres de verre selon l'invention présentent une composition qui renferme les constituants ci-après, dans les proportions pondérales définies par les limites suivantes :

SiO ₂	57 à 70 %
Al ₂ O ₃	0 à 5 %
CaO	5 à 10 %
MgO	0 à 5 %
Na ₂ O + K ₂ O	13 à 18 %
B ₂ O ₃	2 à 12 %
F	0 à 1,5 %
P ₂ O ₅	0 à 4 %
Impuretés	< 2 %

le pourcentage de P₂O₅ étant supérieur à 0,1 % lorsque le pourcentage de Al₂O₃ est égal ou supérieur à environ 1 %.

Les compositions ainsi définies peuvent être élaborées à partir de constituants purs, mais sont généralement obtenues par fusion d'un mélange de matières premières naturelles apportant différentes impuretés.

Le domaine des compositions préférées des fibres selon l'invention est défini par les deux séries de

limites pondérales suivantes:

5	SiO ₂	59 à 68 %	60 à 68 %
	Al ₂ O ₃	0 à 3 %	1 à 5 %
	CaO	6 à 9 %	6 à 9 %
	MgO	2 à 4 %	2 à 4 %
	Na ₂ O	14 à 17 %	14 à 17 %
10	K ₂ O	0 à 2 %	0 à 2 %
	B ₂ O ₃	4 à 11 %	4 à 11 %
	F	0 à 1,5 %	0 à 1,5 %
	P ₂ O ₅	0 à 3 %	0,5 à 4 %

15 Pour pouvoir être utilisées dans les techniques de centrifugation externe, les compositions selon l'invention présentent avantageusement une viscosité adéquate à une température relativement basse. De préférence, pour ces compositions la viscosité de 1000 poises correspond à une température inférieure à 1200 °C et de préférence inférieure à 1150 °C.

20 Une autre caractéristique physique importante pour la production des fibres est la ou les températures liées au phénomène de dévitrification, c'est-à-dire à la formation de cristaux dans la masse vitreuse. Plusieurs températures permettent de caractériser cette dévitrification :

- la température à laquelle la vitesse de croissance des cristaux est maximale,
- la température à laquelle la vitesse de croissance des cristaux devient nulle, appelée couramment température de liquidus.

25 D'une manière générale, il est souhaitable que l'écart entre la température correspondant à une viscosité de 1000 poises et le liquidus ne soit pas inférieure à environ 50 °C.

Les avantages de l'invention sont mis en évidence dans la description détaillée qui suit et qui fait référence à des exemples de réalisation :

30

PREMIERE SERIE D'ESSAIS :

Trois compositions utilisées pour la production de fibres sont préalablement essayées pour servir de comparaison dans les tests ultérieurs de dégradabilité des compositions selon l'invention (voir tableau 1).
35 La composition 1 est une composition traditionnelle pour la production de fibres d'isolation notamment par les techniques de centrifugation interne. La composition 2 est une composition usuelle pour les techniques de centrifugation externe. La composition 3 a été utilisée pour des productions par étirage au moyen de courants gazeux.

40 Pour les essais de dégradabilité en milieu physiologique, les différentes compositions de verre sont étirées mécaniquement à un diamètre de 10 micromètres selon le procédé textile sur une filière de laboratoire à orifice unique.

Les fibres obtenues sont plongées dans une solution qui simule un milieu physiologique tamponné et dont la composition chimique est la suivante (exprimée en g/l) :

45

50

NaCl	6,78
NH ₄ Cl	0,535
NaHCO ₃	2,268
NaH ₂ PO ₄ ·H ₂ O	0,166
(Na ₃ citrate) 2H ₂ O	0,059
Glycine	0,450
H ₂ SO ₄	0,049
CaCl ₂	0,022

65

L'essai de dégradabilité par cette solution est conduit dans les conditions suivantes : on plonge 30 milligrammes de fibres dans 30 millilitres de solution maintenue en milieu fermé, à la température de 37 °C pendant 3, 10 et 32 jours. A l'issue de chacune de ces périodes on mesure la concentration de la silice

dissoute dans la solution ; cette concentration est exprimée en milligrammes par litre.

A titre d'information supplémentaire on mesure également la résistance hydrolytique. Cette mesure est effectuée selon une méthode classique appelée méthode DGG. Cette méthode consiste à plonger 10 grammes de verre broyé, dont la taille des grains est comprise entre 360 et 400 micromètres, dans 100 millilitres d'eau à l'ébullition pendant 5 heures. Après refroidissement rapide, on filtre la solution et on évapore à sec un volume déterminé du filtrat. Le poids de la matière sèche obtenue permet de calculer la quantité de verre dissoute dans l'eau ; cette quantité est exprimée en milligrammes par gramme de verre testé.

Les résultats des mesures de dégradabilité et de DGG sont présentés au tableau n° 2 pour chacune des compositions. On constate que la dégradation des fibres dans la solution d'attaque est très variable d'un verre à l'autre. De ces trois compositions seul le verre n°1 présente une dégradation significative, même si elle reste faible par rapport à celle observée pour les fibres selon l'invention. Les deux autres verres sont très faiblement attaqués.

15

SECONDE SERIE D'ESSAIS :

Cette série concerne différentes compositions de fibres de verre selon l'invention. Ces compositions, rassemblées dans le tableau n° 3, correspondent aux verres n° 4 à 11. L'un des verres connus, mentionnés précédemment, est repris à titre comparatif (verre n° 1). A partir de ces verres, des fibres d'un diamètre de 10 micromètres ont été tirées dans les mêmes conditions que celles adoptées lors de la première série d'essais.

La résistance chimique de ces fibres en milieu physiologique ainsi que leur résistance hydrolytique (DGG) ont été mesurées dans des conditions identiques à celles décrites ci-dessus.

Le degré de dégradation des fibres est mesuré en déterminant la concentration de silice dissoute pour différents temps de séjour dans la solution d'attaque qui, pour certaines fibres, ont été de 3, 6 et 10 jours.

Il est important de souligner que la mesure étant effectuée en milieu confiné, il convient de suivre la vitesse de dégradation au cours du temps plus que la valeur atteinte à l'expiration du temps d'essai. En effet, l'attaque par la solution se ralentit car son renouvellement n'est pas assurée. Les concentrations de silice dissoute mesurées à l'issue des temps d'attaque les plus courts traduisent le mieux la faculté pour les fibres de se dégrader en milieu physiologique. Les résultats obtenus sont rassemblés au tableau n° 4.

Les verres n° 4, 5, 7 et 8 illustrent l'influence de P_2O_5 sur la vitesse d'attaque des fibres, dont les compositions renferment le même pourcentage de B_2O_3 . Au bout de 3 jours, les verres n° 4 et 5, qui contiennent un pourcentage assez élevé de phosphore, se sont décomposés quatre à cinq fois plus vite que le verre n° 1 servant de référence. A teneur constante en alumine, la vitesse de décomposition des verres diminue avec la teneur en phosphore ; c'est ce qu'illustre les verres n° 4, 7 et 8.

Les verres n° 5 et 10 présentent le même pourcentage de Al_2O_3 mais renferment des pourcentages différents de P_2O_5 . La vitesse de décomposition du verre n° 10 est un peu plus faible que celle du verre n° 5, mais la différence observée n'est pas aussi grande que pourrait le justifier l'écart entre les pourcentages de P_2O_5 . Il semble que la plus forte teneur en B_2O_3 du verre n° 10 compense, au moins en partie, la diminution du pourcentage de P_2O_5 .

Cette influence de B_2O_3 est confirmée par les verres n° 9 et 11, qui contiennent un fort pourcentage de cet oxyde. Le premier de ces verres, malgré un pourcentage assez élevé de Al_2O_3 , présente une bonne vitesse de décomposition. Le second se caractérise par une grande vitesse de décomposition, comparativement au verre n° 10, qui est due à la fois à la diminution de la teneur de Al_2O_3 et au pourcentage élevé de B_2O_3 .

La présence de phosphore dans les verres selon l'invention a toujours pour effet d'augmenter la vitesse de décomposition des fibres en milieu physiologique. Toutefois, on constate que la seule diminution de l'alumine, voire la suppression totale de cet oxyde, peut être la cause d'une vitesse de décomposition élevée. C'est ce que montre le verre n° 6 dénué d'alumine, si ce n'est sous forme d'impureté qui provient des matières premières naturelles apportant d'autres constituants du verre ; si la présence de phosphore dans les verres de l'invention est généralement souhaitable, elle n'est pas indispensable lorsque la teneur en alumine n'excède pas environ 1 % en poids. A partir de ce pourcentage, il est préférable que la composition des fibres contienne plus de 0,1 % en poids de pentoxyde de phosphore. A partir de 2 % de Al_2O_3 , il est souhaitable que le pourcentage de P_2O_5 soit d'au moins 0,5 % en poids.

Pour éviter une usure accélérée des réfractaires constituant les fours de fusion des verres selon l'invention, il est souhaitable que la teneur en P_2O_5 n'excède pas 4 %. Dans les compositions préférées de l'invention, le pourcentage de cet oxyde demeure égal ou inférieur à environ 3 %, le pourcentage d'alumine

n'excédant pas alors environ 3 %.

Les verres selon l'invention possèdent des viscosités et des caractéristiques de dévitrification comparables à celles des verres connus comme le verre n° 1 (voir les tableaux n° 5 et 6).

Ces verres présentent donc l'avantage de pouvoir être transformés en fibres à partir d'installations traditionnelles, comme celles employées dans la technique dite de centrifugation interne. Cette technique est décrite dans de nombreux brevets, tels que les brevets US-3.020.586, US-3.304.164, US-2.949.632 ou US-3.523.774. Cette technique consiste pour l'essentiel à alimenter en verre fondu un centrifugeur muni d'une paroi périphérique percée d'un grand nombre d'orifices. Sous l'action de la force centrifuge le verre fondu passe à travers ces orifices, puis est transformé en fibres sous l'action de jets de gaz chaud.

Les fibres ainsi obtenues permettent d'obtenir des produits fibreux d'excellente qualité aptes à de nombreuses applications. Ainsi, par exemple, les fibres selon l'invention sont avantageusement utilisées sous la forme de feutres ou de panneaux géométriquement bien définis, rigidifiés par un liant polymérisé, ou sous la forme de produits tubulaires destinés à isoler les canalisations. Les fibres selon l'invention peuvent être utilisées également sous forme de matelas cousus sur du carton ou du grillage métallique, sous forme de bourrelet, ou même en vrac par remplissage.

TABLEAU N° 1

Compositions connues (en pourcentages pondéraux)			
Constituants	Verre n° 1	Verre n° 2	Verre n° 3
SiO ₂	65,01	44,50	59,00
Fe ₂ O ₃	0,45	3,90	0,17
Al ₂ O ₃	3,40	13,80	5,50
CaO	7,00	27,80	2,00
MgO	2,95	7,00	0,30
Na ₂ O	15,85	1,30	11,20
K ₂ O	0,70	0,60	1,60
B ₂ O ₃	4,50		11,00
F			1,00
BaO			5,00
ZnO			3,50

TABLEAU N° 2

Résistance chimique en milieu physiologique et dans l'eau			
SiO ₂ en mg/l	Verre n° 1	Verre n° 2	Verre n° 3
3 jours	19,5	1,3	3,2
10 jours	55,6	2,6	31,7
32 jours	117,6	2,8	47,1
DGG mg/g	18,00	9,0	7,5

TABLEAU N° 3

Compositions en pourcentages pondéraux									
Constituants	Verre n° 1	Verre n° 4	Verre n° 5	Verre n° 6	Verre n° 7	Verre n° 8	Verre n° 9	verre n°10	verre n°11
SiO ₂	65,01	61,51	65,33	69,90	64,95	63,80	59,50	64,28	60,90
Al ₂ O ₃	3,40	3,40	2,05	0,13	3,30	3,30	4,90	2,10	1,10
CaO	7,00	7,00	7,00	7,00	6,90	6,90	7,00	7,00	6,90
MgO	2,95	2,95	3,00	2,90	2,90	2,90	2,95	2,95	2,85
Na ₂ O	15,85	15,85	15,50	15,60	15,50	15,60	13,85	15,85	15,90
K ₂ O	0,70	0,70	0,08	0,07	0,60	0,60	0,70	0,60	0,60
B ₂ O ₃	4,50	4,50	4,25	4,10	4,70	4,60	9,75	5,90	10,20
P ₂ O ₅	-	3,40	2,45	-	1,00	2,00	1,00	1,00	1,15
autres	0,59	0,69	0,34	0,30	0,15	0,30	0,35	0,32	0,40

TABLEAU N° 4

Résistance chimique en milieu physiologique Concentration de SiO ₂ dissoute (en mg/l)									
Temps attaque	Verre n° 1	Verre n° 4	Verre n° 5	Verre n° 6	Verre n° 7	Verre n° 8	Verre n° 9	Verre n° 10	Verre n°11
3jours	19,5	96,3	83,4	128,3	72,7	74,9	80,2	75,1	105,0
6jours				149,7	106,9	104,8	103,5	105,4	128,1
10jours	55,6	132,7	132,7	162,6	124,1	128,3	119,4	127,6	147,6
32jours	117,6	143,0	139,0	-	-	-	-	-	-

TABLEAU N° 5

Températures des viscosités - caractéristiques (en °C)									
Viscosité	Verre n° 1	Verre n° 4	Verre n° 5	Verre n° 6	Verre n° 7	Verre n° 8	Verre n° 9	Verre n° 10	Verre n° 11
logn = 3	1075	-	1099	1095	1092	1089	1030	1061	1003
logn = 2,5	1173	-	1201	1197	1195	1191	1133	1164	1090

TABLEAU N° 6

Caractéristiques de dévitrification									
T° (°C)	Verre n° 1	Verre n° 4	Verre n° 5	Verre n° 6	Verre n° 7	Verre n° 8	Verre n° 9	Verre n° 10	Verre n° 11
Liquidus	910	-	870	930	970	825	-	870	850
Vit. max	830	-	780	820	810	800	-	800	795
Vit. max (μ/mn)	0,65	-	0,05	0,51	0,19	0,11	-	0,10	0,11

TABLEAU N° 7

Résistance hydrolytique - DGG (en mg/g)								
Verre n° 1	Verre n° 4	Verre n° 5	Verre n° 6	Verre n° 7	Verre n° 8	Verre n° 9	Verre n° 10	Verre n° 11
18,0	16,0	25,0	51,0	19,2	18,7	16,1	20,5	32

Revendications

1. Fibre de verre susceptible de se décomposer en milieu biologique, **caractérisée en ce que** sa composition comprend les constituants ci-après dans les proportions pondérales définies par les limites suivantes :

SiO ₂	57 à 70 %
Al ₂ O ₃	0 à 5 %
CaO	5 à 10 %
MgO	0 à 5 %
Na ₂ O + K ₂ O	13 à 18 %
B ₂ O ₃	2 à 12 %
F	0 à 1,5 %
P ₂ O ₅	0 à 4 %
Impuretés	< 2 %

- et renferme plus de 0,1 % en poids de pentoxyde de phosphore lorsque le pourcentage pondéral d'alumine est égal ou supérieur à environ 1 %.

2. Fibre de verre selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** sa composition renferme au moins 0,5 % en poids de pentoxyde de phosphore lorsque le pourcentage pondéral d'alumine est au moins égal à environ 2 %.

3. Fibre de verre selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** sa composition comprend les constituants ci-après dans les proportions pondérales définies par les limites suivantes :

5

10

SiO ₂	59 à 68 %
Al ₂ O ₃	0 à 3 %
CaO	6 à 9 %
MgO	2 à 4 %
Na ₂ O	14 à 17 %
K ₂ O	0 à 2 %
B ₂ O ₃	4 à 11 %
F	0 à 1,5 %
P ₂ O ₅	0 à 3 %

4. Fibre de verre selon l'une des revendications 1 et 2, **caractérisée en ce que** sa composition comprend les constituant ci-après dans les proportions pondérales définies par les limites suivantes :

15

20

25

SiO ₂	60 à 68 %
Al ₂ O ₃	1 à 5 %
CaO	6 à 9 %
MgO	2 à 4 %
Na ₂ O	14 à 17 %
K ₂ O	0 à 2 %
B ₂ O ₃	4 à 11 %
F	0 à 1,5 %
P ₂ O ₅	0,5 à 4 %

5. Fibres de verre dont la composition est définie par l'une des revendications précédentes, **caractérisées en ce qu'elles** sont obtenues selon un procédé de fibrage par centrifugation interne.

30

6. Produit destiné à l'isolation thermique et/ou acoustique et constitué au moins en partie de fibres de verre, **caractérisé en ce qu'au moins** une partie desdites fibres présentent une composition chimique telle que définie par l'une quelconque des revendications 1 à 4.

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 90 40 2200

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 84, no. 12, 22 mars 1976 Columbus, Ohio, USA page 306; ref. no. 78607G & JP-A-50077623 (A.NISHIKAWA) (25-06-1975) * abrégé *	1-4	C 03 C 13/00 C 03 C 3/097 C 03 C 3/089
A	EP-A-0 019 600 (OY PARTEK) * abrégé ** page 1, lignes 7 - 10 *	1-6	
A	EP-A-0 135 449 (ISOVER SAINT-GOBAIN) * abrégé ** page 1, lignes 12 - 23 *	1-6	
A	US-A-3 853 569 (LAURENT) * abrégé *	1-6	
A	EP-A-0 091 866 (ISOVER SAINT-GOBAIN) * revendications 1, 20 *	1-6	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 108, no. 8, février 1988 Co- lumbus, Ohio, USA page 322; ref. no. 61226Y & SU-A-1351896 (ST.SC.RES.INST.GLASS) (15-11-87) * abrégé *	1-4	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C 03 C
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 15 novembre 90	Examineur VAN BOMMEL L.
<div>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</div> <div>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention</div> <div>E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</div>			